

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-138279

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C09K 11/56

C09K 11/78

C09K 11/84

H01J 29/20

H01J 31/12

(21)Application number : 2000-336274

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 02.11.2000

(72)Inventor : YAMAGUCHI KENICHI

INOUE KIYOSHI

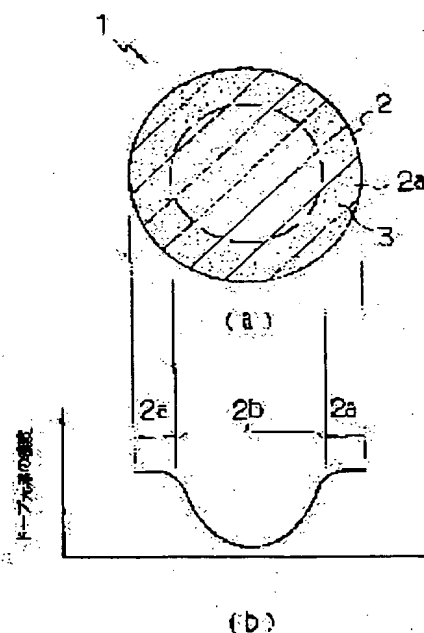
ITO TAKEO

(54) FLUORESCENT MATERIAL FOR DISPLAY UNIT, ITS MANUFACTURING METHOD AND FIELD EMISSION TYPE DISPLAY UNIT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an fluorescent material for a display unit which can maintain good fluorescent luminance for a long term by restraining characteristic deterioration (deterioration of luminance) caused by low acceleration voltage of an electron ray when used as a fluorescent material for FED.

SOLUTION: The fluorescent material 1 for a display unit is used under radiation of an electron ray of acceleration voltage of 3 to 15 kV. The fluorescent material 1 for the display unit is composed of a fluorescent material containing an activator uniformly dispersed in the fluorescent material matrix. At least the surface portion 2a of the fluorescent material particle 2 is doped with a metal element 3 such as Li, Na, K, Rb, Ti, Fe, Ni, Co, In, Sn, Sb, or the like, to enhance conductivity wherein the doping amount of the metal element to enhance the conductivity is in the range of  $5 \times 10^{-5}$  to  $5 \times 10^{-3}$  g based on 1 g of the fluorescent material matrix.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-138279

(P2002-138279A)

(43)公開日 平成14年5月14日(2002.5.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト(参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	F 4 H 0 0 1
			G 5 C 0 3 6
11/56	C P C	11/56	C P C
11/78	C P B	11/78	C P B
11/84	C P D	11/84	C P D
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-336274(P2000-336274)

(22)出願日 平成12年11月2日(2000.11.2)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 山口 研一

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 井上 清

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

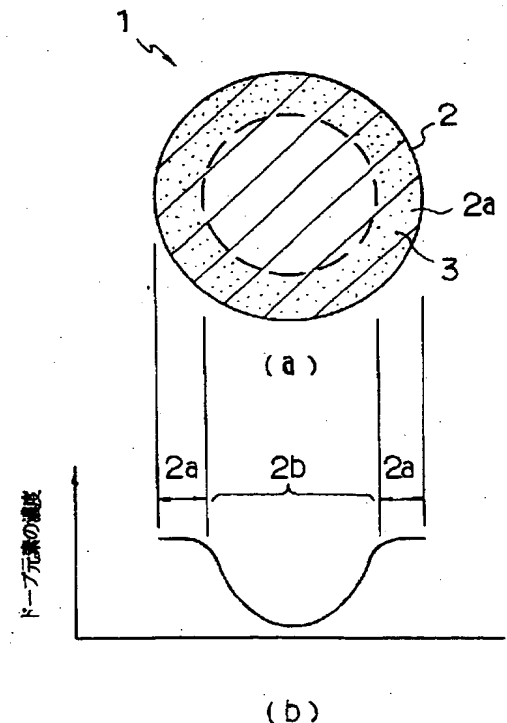
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表示装置用蛍光体とその製造方法、およびそれを用いた電界放出型表示装置

(57)【要約】

【課題】 例えばFED用の蛍光体として用いた場合に、電子線の加速電圧が低いことなどに起因する特性劣化(輝度劣化)を抑制し、長期間にわたって良好に発光輝度を維持することを可能にした表示装置用蛍光体が求められている。

【解決手段】 加速電圧が3kV~15kVの電子線が照射されて使用される表示装置用蛍光体1である。表示装置用蛍光体1は、蛍光体母体中に付活剤を均一に含有させた蛍光体からなる。このような蛍光体粒子2の少なくとも表面部2aには、例えばLi、Na、K、Rb、Ti、Fe、Ni、Co、In、Sn、Sbなどの元素が導電性を向上させるための金属元素3としてドーピングされている。導電性を向上させるための金属元素3は、例えば蛍光体母体1gに対して $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ gの範囲でドーピングされている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体母体中に付活剤を均一に含有させた蛍光体からなり、かつ3kV～15kVの電子線が照射されて使用される表示装置用蛍光体であって、前記蛍光体の少なくとも表面部には、導電性を向上させるための金属元素がドーブされていることを特徴とする表示装置用蛍光体。

【請求項2】 請求項1記載の表示装置用蛍光体において、前記導電性を向上させるための金属元素は、Li、Na、K、Rb、Ti、Fe、Ni、Co、In、SnおよびSbから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする表示装置用蛍光体。

【請求項3】 請求項1記載の表示装置用蛍光体において、前記導電性を向上させるための金属元素は、Li、Na、KおよびRbから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする表示装置用蛍光体。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の表示装置用蛍光体において、前記導電性を向上させるための金属元素は、前記蛍光体母体1gに対して $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{g}$ の範囲でドーブされていることを特徴とする表示装置用蛍光体。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の表示装置用蛍光体において、前記蛍光体は、硫化亜鉛蛍光体、酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体からなることを特徴とする表示装置用蛍光体。

【請求項6】 請求項5記載の表示装置用蛍光体において、前記硫化亜鉛蛍光体は、  
一般式： $ZnS : Ag_a, Mb, Al_c$   
(式中、MはAuおよびCuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、a、bおよびcは蛍光体母体である硫化亜鉛1gに対して、 $Ag$ は $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3} \text{g}$ 、 $M$ は $0 \leq b \leq 3 \times 10^{-5} \text{g}$ 、 $Al$ は $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3} \text{g}$ の範囲の量をそれぞれ示す)で実質的に表される組成を有する青色発光蛍光体であることを特徴とする表示装置用蛍光体。

【請求項7】 請求項5記載の表示装置用蛍光体において、前記硫化亜鉛蛍光体は、  
一般式： $ZnS : Cu_d, Au_e, Al_f$   
(式中、d、eおよびfは蛍光体母体である硫化亜鉛1gに対して、 $Cu$ は $1 \times 10^{-5} \leq d \leq 1 \times 10^{-3} \text{g}$ 、 $Au$ は $0 \leq e \leq 3 \times 10^{-4} \text{g}$ 、 $Al$ は $1 \times 10^{-5} \leq f \leq 5 \times 10^{-3} \text{g}$ の範囲の量をそれぞれ示す)で実質的に表される組成を有する緑色発光蛍光体であることを特徴とする表示装置用蛍光体。

【請求項8】 3kV～15kVの電子線が照射されて使用される表示装置用蛍光体の製造方法であって、

前記蛍光体の母体中に付活剤を均一に含有させる工程と、

前記付活剤を含有する蛍光体の少なくとも表面部に、導電性を向上させるための金属元素をドーブする工程とを具備することを特徴とする表示装置用蛍光体の製造方法。

【請求項9】 請求項8記載の表示装置用蛍光体の製造方法において、

前記導電性を向上させるための金属元素のドーブ工程は、前記金属元素または前記金属元素を含む化合物を前記蛍光体の表面に付着させ、この状態で焼成する工程を有することを特徴とする表示装置用蛍光体の製造方法。

【請求項10】 請求項8または請求項9記載の表示装置用蛍光体の製造方法において、

前記導電性を向上させるための金属元素は、Li、Na、K、Rb、Ti、Fe、Ni、Co、In、SnおよびSbから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする表示装置用蛍光体の製造方法。

【請求項11】 請求項8ないし請求項10のいずれか1項記載の表示装置用蛍光体の製造方法において、前記導電性を向上させるための金属元素を前記蛍光体母体1gに対して $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{g}$ の範囲でドーブすることを特徴とする表示装置用蛍光体の製造方法。

【請求項12】 電子放出素子を有する背面基板と、前記電子放出素子と対向配置されると共に、前記電子放出素子から放出された電子ビームによりカラー発光する蛍光体層を有する前面基板と、前記背面基板と前面基板との間隙を気密封止する手段とを具備する電界放出型表示装置において、

前記蛍光体層は、請求項1ないし請求項7のいずれか1項記載の表示装置用蛍光体を含むことを特徴とする電界放出型表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平面型表示装置などに用いられる表示装置用蛍光体とその製造方法、およびそれを用いた電界放出型表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 マルチメディア時代の到来に伴って、デジタルネットワークのコア機器となるディスプレイ装置には、高精細化や薄型化、さらには大画面化などが求められている。従来からディスプレイ装置としては、陰極線管(CRT)を使用した装置が広く使用されているが、CRTは大型化(大画面化)に伴って設置スペースや重量の増大などを招くことから、薄型でかつ高精細な自発光タイプのディスプレイ装置が求められている。

【0003】 このような要望に対しては、プラズマディスプレイパネル(PDP)が実用化されている。PDPは様々な情報を緻密かつ高精細に映し出すことができ、かつ大画面化および薄型化が可能であるというような特

徴を有する。しかし、PDPは明るさ、コントラスト、色再現性、消費電力などの点で、CRTと比較した場合に必ずしも十分な性能を有しているとは言えない。

【0004】一方、電界放出型冷陰極などの電子放出素子を用いた表示装置、いわゆる電界放出型表示装置(FED:フィールド・エミッション・ディスプレイ)は、基本的な表示原理がCRTと同じであり、CRTと同等の性能、すなわち明るさ、コントラスト、色再現性などの基本的な表示性能に加えて、視野角が広い、応答速度が速い、消費電力が小さいなどの特徴を有することから、画像表示装置などとして注目されている。

【0005】FEDは、基板上に電界放出型の電子放出素子などを電子源として多数形成したリアプレート(背面基板)と、蛍光体層を形成したガラス基板などからなるフェイスプレート(前面基板)とを、僅かな間隙を介して対向配置すると共に、この間隙を真空状態で気密封止した構造を有している。

【0006】ところで、FEDの蛍光体層については必ずしも十分な研究が進んでいないことから、蛍光体層を構成する青色発光、緑色発光および赤色発光の各蛍光体には、従来からCRT用として使用されてきた蛍光体の中から経験的に選択して使用しているのが現状である。例えば、青色発光蛍光体にはZnS:Ag蛍光体などを、緑色発光蛍光体にはZnS:Cu, Al蛍光体などを、また赤色発光蛍光体にはY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu蛍光体などを用いることが検討されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、FEDにCRT用の各蛍光体(青色、緑色および赤色発光の各蛍光体)を単に流用しただけでは、FEDの表示動作に伴って蛍光体層にやけ(蛍光体の劣化)などが生じ、蛍光体層の発光特性が経時的に劣化してしまうという問題が生じている。この蛍光体の経時的な特性劣化は、特に青色発光蛍光体および緑色発光蛍光体において顕著な傾向を示している。

【0008】上述したFEDにおける蛍光体の特性劣化の原因は、十分には解明されていないが、蛍光体層を発光させる電子線の加速電圧がCRTの25~30kVに比べて、FEDでは数V~15kV程度と低いことに起因しているものと考えられる。

【0009】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、FED用の蛍光体などとして用いた場合に、電子線の加速電圧が低いことなどに起因すると考えられる特性劣化(輝度劣化)を抑制し、長期間にわたって良好な発光輝度を維持することを可能にした表示装置用蛍光体およびその製造方法を提供することを目的としており、またそのような表示装置用蛍光体を用いることによって、表示特性、信頼性、寿命特性などの向上を図った電界放出型表示装置を提供することを目的としている。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、FEDなどの表示装置に使用される蛍光体、特に青色および緑色発光蛍光体の特性向上(発光輝度の経時的な劣化の抑制)を実現するために、FEDにおける蛍光体の特性劣化原因を調査した結果、電子線の加速電圧が3kV~15kVとCRTに比べて低いことに起因して、蛍光体への電子線の侵入深さが浅く、蛍光体を貫通せずに残留する電子が蛍光体の劣化に強い影響を及ぼしていることを見出した。このようなことから、加速電圧が3kV~15kVと比較的低い中電圧の電子線を用いたFEDなどの表示装置では、CRTに比べて短期間で蛍光体、特に青色および緑色発光の蛍光体の発光特性が劣化してしまう。

【0011】そして、上述したような中電圧の電子線による輝度劣化に対しては、各色発光の蛍光体の表面部に特定の金属イオンをドーブして、蛍光体の導電性を高めることが有効であることを見出した。すなわち、中電圧の電子線で蛍光体を励起すると、過剰な電子の供給により蛍光体がチャージされ、これが特性劣化の主要な原因となっている。そこで、本発明では蛍光体の表面部に特定の金属イオンをドーブし、蛍光体の導電性を高めることによって、過剰な電子に起因するチャージを解消している。このように、蛍光体のチャージ(電子)を外部に逃がすことによって、蛍光体の経時的な輝度劣化を抑制することが可能となる。

【0012】本発明はこのような知見に基づいてなされたもので、本発明の表示装置用蛍光体は、請求項1に記載したように、蛍光体母体中に付活剤を均一に含有させた蛍光体からなり、かつ3kV~15kVの電子線が照射されて使用される表示装置用蛍光体であって、前記蛍光体の少なくとも表面部には、導電性を向上させるための金属元素がドーブされていることを特徴としている。

【0013】本発明の表示装置用蛍光体において、導電性を向上させるための金属元素としては請求項2に記載したように、Li、Na、K、Rb、Ti、Fe、Ni、Co、In、SnおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることが好ましく、特に請求項3に記載したように、Li、Na、KおよびRbから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることが望ましい。

【0014】本発明の表示装置用蛍光体において、導電性を向上させるための金属元素は請求項4に記載したように、蛍光体母体1gに対して $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{g}$  (50~5000ppm)の範囲でドーブされていることが好ましい。本発明の表示装置用蛍光体は、種々の蛍光体に対して適用可能であるが、加速電圧が3kV~15kVの電子線を照射して使用することを考慮して、付活剤を含有する硫化亜鉛蛍光体、酸硫化イットリウム蛍光体、酸化イットリウム蛍光体などに対して適用することが好ましい。

【0015】本発明の表示装置用蛍光体の製造方法は、請求項8に記載したように、3kV~15kVの電子線が照射

されて使用される表示装置用蛍光体の製造方法であって、前記蛍光体の母体中に付活剤を均一に含有させる工程と、前記付活剤を含有する蛍光体の少なくとも表面部に、導電性を向上させるための金属元素をドーピングする工程とを具備することを特徴としている。

【0016】また、本発明の電界放出型表示装置は、請求項12に記載したように、電子放出素子を有する背面基板と、前記電子放出素子と対向配置されると共に、前記電子放出素子から放出された電子ビームによりカラー発光する蛍光体層を有する前面基板と、前記背面基板と前面基板との間隙を気密封止する手段とを具備する電界放出型表示装置において、前記蛍光体層は上記した本発明の表示装置用蛍光体を含むことを特徴としている。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0018】図1は本発明の表示装置用蛍光体の概略構成を説明するための図である。図1(a)に示す本発明の表示装置用蛍光体1は、加速電圧が3kV~15kVの電子線を照射して使用されるものであって、蛍光体母体中に付活剤を均一に含有させた蛍光体からなる。そして、本発明の表示装置用蛍光体1は、上記したような蛍光体粒子2の少なくとも表面部2aに、導電性を向上させるための金属元素3をドーピングした構成を有している。

【0019】本発明の表示装置用蛍光体1には、加速電圧が3kV~15kVの電子線を照射した際に、青色、緑色、赤色などの各色に発光する各種の蛍光体を使用することができる。このような表示装置用蛍光体1としては、例えば付活剤としてAg、Au、Cu、Alなどを含む硫化亜鉛蛍光体、また付活剤としてEuなどを含む酸硫化イットリウム蛍光体や酸化イットリウム蛍光体などが挙げられる。

【0020】表示装置用蛍光体1としての硫化亜鉛蛍光体は、蛍光体母体としての硫化亜鉛中に含有させる付活剤の種類や量によって、青色発光蛍光体あるいは緑色発光蛍光体として使用される。青色発光の硫化亜鉛蛍光体としては、

一般式： $ZnS : Ag_a, Mb, Al_c \dots (1)$

(式中、MはAuおよびCuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、a、bおよびcは蛍光体母体である硫化亜鉛1gに対して、Agは $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3}g$ 、Mは $0 \leq b \leq 3 \times 10^{-5}g$ 、Alは $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3}g$ の範囲の量をそれぞれ示す)で実質的に表される組成を有する蛍光体が挙げられる。

【0021】緑色発光の硫化亜鉛蛍光体としては、

一般式： $ZnS : Cu_d, Au_e, Al_f \dots (2)$

(式中、d、eおよびfは蛍光体母体である硫化亜鉛1gに対して、Cuは $1 \times 10^{-5} \leq d \leq 1 \times 10^{-3}g$ 、Auは $0 \leq e \leq 3 \times 10^{-4}g$ 、Alは $1 \times 10^{-5} \leq f \leq 5 \times 10^{-3}g$ の範囲の量をそれぞれ示す)で実質的に表される組成を有する蛍光

体が挙げられる。

【0022】また、酸硫化イットリウム蛍光体や酸化イットリウム蛍光体は、赤色発光蛍光体として用いられるものであり、具体的には

一般式： $Y_2O_3 : Eu_g \dots (3)$

(式中、gは蛍光体母体である $Y_2O_3$ 1gに対して、 $5 \times 10^{-3} \leq g \leq 1 \times 10^{-1}g$ の範囲の量を示す)で実質的に表される酸硫化イットリウム蛍光体、あるいは

一般式： $Y_2O_3 : Eu_h \dots (4)$

(式中、hは蛍光体母体である $Y_2O_3$ 1gに対して、 $5 \times 10^{-3} \leq h \leq 1 \times 10^{-1}g$ の範囲の量を示す)で実質的に表される酸化イットリウム蛍光体などが挙げられる。

【0023】本発明の表示装置用蛍光体1は、上述したように青色、緑色、赤色の各色に発光する蛍光体に対してそれぞれ適用可能である。ただし、加速電圧が3kV~15kVの電子線を使用する表示装置(FEDなど)においては、特に青色発光蛍光体と緑色発光蛍光体のやけが顕著な傾向を示す、すなわち赤色発光蛍光体に比べて青色および緑色発光蛍光体の輝度劣化が顕著であることから、本発明は特に青色および緑色発光蛍光体に対して有効である。

【0024】上述したような表示装置用蛍光体1において、付活剤は蛍光体の発光中心を主として形成するものである。すなわち、蛍光体は母体中の不純物原子や格子欠陥を中心とする局所的な部分だけが励起状態となり、これが緩和する際に発光するものである。この際、発光に係る局所的部分を発光中心(Luminescence center)と呼ぶ。蛍光体においては、付活剤(Activator)として積極的に添加した微量の不純物が発光中心を主として形成し、これにより効率の高い発光中心を得ることができる。

【0025】蛍光体母体に付活剤として含有させる元素は、母体の種類や発光色などに応じて適宜に選択して使用される。例えば、上記した(1)式で表される青色発光の蛍光体は、硫化亜鉛( $ZnS$ )を蛍光体母体とし、これに主付活剤として適量のAgを含有させると共に、第1の共付活剤としてAuおよびCuから選ばれる少なくとも1種の元素(M元素)、第2の共付活剤としてAlを含有させたものである。(2)~(4)式に示した蛍光体についても同様である。付活剤の含有量は発光効率や色度に応じて適宜設定され、例えば(1)~(4)式に示した量で含有されるものである。

【0026】なお、付活剤は蛍光体母体全体に対して均一に含有させるものとする。付活剤を蛍光体母体に均一に含有させた状態とは、蛍光体粒子の内部の付活剤濃度(表面から深さ方向の濃度分布)を測定した際に、およそ一定の濃度分布を示すものであり、蛍光体母体の材料と付活剤材料とを均一に混合して焼成することなどにより得られるものである。

【0027】そして、本発明の表示装置用蛍光体1は、

上述したような蛍光体母体中に付活剤を均一に含有させた蛍光体粒子2の少なくとも表面部2aに、導電性を向上させるための金属元素3をドーブしたものである。導電性を向上させるための金属元素3としては、特に蛍光体1に使用した付活剤とは異なる金属元素、すなわち発光中心の形成にとらわれずに各種の金属元素を使用することができ、例えばLi、Na、K、Rb、Ti、Fe、Ni、Co、In、SnおよびSbから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0028】上述したような金属元素を蛍光体粒子2の少なくとも表面部2aにドーブすることによって、表示装置用蛍光体1に中電圧の電子線（加速電圧が3kV~15kVの電子線）を照射した際の輝度劣化が抑制され、長期間にわたって発光特性を維持することができるため、表示装置用蛍光体1を用いてFEDなどの表示装置を構成した際に、その信頼性や寿命特性などを大幅に向上させることが可能となる。

【0029】すなわち、加速電圧が3kV~15kVである中電圧の電子線で蛍光体2を励起すると、加速電圧がCRTなどで使用される電圧と比較し低いことに起因して蛍光体2への電子線の侵入深さが浅く、蛍光体2を貫通せずに残留する電子が増大し、この過剰な電子により蛍光体粒子2がチャージされるため、蛍光体2の輝度劣化が生じるものと考えられる。このような蛍光体粒子2の少なくとも表面部2aに、上述したような金属イオンをドーブして導電性を高めることで、過剰な電子のチャージを蛍光体2の外部に逃がすことが可能となるため、蛍光体2の経時的な輝度劣化を抑制することができる。すなわち、長期間にわたって良好な発光特性を維持することが可能となる。

【0030】上記した各金属元素、すなわちLi、Na、K、Rb、Ti、Fe、Ni、Co、In、SnおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素は、蛍光体2の導電性を高めて輝度劣化を抑制する働きを示すものである。これらの元素のうち、特にLi、Na、KおよびRbから選ばれる少なくとも1種を、導電性を向上させるための金属元素3として使用することが望ましい。

【0031】これら1価の陽イオンを形成する金属元素をドーブすると、蛍光体（例えば硫化亜鉛蛍光体）粒子2の表面にp型半導体（異常半導体）に似た層が形成され、これにより蛍光体に接する層（例えばFEDのメタルバック層）へのチャージ（電子）の移動が起るため、蛍光体内部にチャージ留まることによる蛍光体劣化をより効果的に抑制することができる。

【0032】付活剤とは異なる金属元素からなる導電性を向上させるための金属元素3は、蛍光体粒子2の少なくとも表面部2aにドーブされていればよい。導電性を向上させるための金属元素3は蛍光体粒子2の全体に分布していてもよいが、基本的には発光に寄与しないため、蛍光体粒子2の表面部2aのみに主として分布させ

ることが好ましい。言い換えると、導電性を向上させるための金属元素3は蛍光体粒子2の表面部2aに偏析させることが好ましい。金属元素3を蛍光体粒子2全体に存在させると、発光効率（輝度）が低下するおそれがある。

【0033】導電性を向上させるための金属元素3を蛍光体粒子2の表面部2aに主として分布させた状態（表面部2aへの偏析状態）は、図1（b）に示すように、導電性を向上させるための金属元素3の濃度が、蛍光体粒子2の内部2bに比べて表面部2aで高い状態を指すものとする。なお、金属元素3を偏析させる表面部2aの厚さは特に規定されるものではないが、例えば表面から蛍光体粒子2の深さ方向に2~5 $\mu$ m程度の範囲とすることが好ましい。

【0034】また、上述したような導電性を向上させるための金属元素3は、蛍光体母体1gに対して $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ gの範囲、すなわち50~5000ppmの範囲でドーブすることが好ましい。金属元素3のドーブ量が50ppm未満であると、蛍光体粒子2の導電性を十分に高めることができず、電子のチャージに起因する輝度劣化を十分に抑制できないおそれがある。一方、導電性を向上させるための金属元素3のドーブ量が5000ppmを超えると、蛍光体粒子2の発光効率（輝度）を低下させるおそれがある。導電性を向上させるための金属元素3のドーブ量は、さらに500~3000ppmの範囲とすることが望ましい。

【0035】上述したような本発明の表示装置用蛍光体は、例えば以下のようにして製造される。ここでは、硫化亜鉛蛍光体を代表例として説明する。

【0036】まず、蛍光体母体であるZnS原料に対して、所定量の付活剤原料をそれぞれ添加し、これらを湿式混合する。具体的には、イオン交換水に蛍光体原料を分散させてスラリー状とし、これに任意の量の付活剤を添加し、常法の攪拌機で混合する。混合時間は付活剤が十分に分散すればよく、例えば10~30分程度行えばよい。このように、蛍光体原料と付活剤とを湿式混合した後、スラリーをバットなどの乾燥容器に移し、常法の乾燥機で例えば130℃で20hr程度乾燥して蛍光体原料とする。付活剤原料としては、例えばAgについては硝酸銀、Cuについては硫酸銅、Auについては塩化金酸、Alについては硝酸アルミニウムなどが用いられる。なお、これら以外の化合物を用いることも可能である。

【0037】このような蛍光体原料を適当量の硫黄と活性炭素と共に、石英るつばなどの耐熱容器に充填する。この場合、硫黄は乾燥された蛍光体原料とブレンドなどを使用して例えば30~180分程度混合し、この混合材料を耐熱容器に充填した後、その表面を覆うようにすることが好ましい。これを硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気などの硫化性雰囲気、あるいは還元性雰囲気（例えば3~5%水素-残部窒素の雰囲気）中で焼成する。焼成温度は800~1150℃の範囲の温度とすることが好ましい。

【0038】上記したような温度範囲で蛍光体原料を焼成することによって、所定量の付活剤（共付活剤を含む）を均一に含有するZnS蛍光体が得られる。焼成温度が800℃未満であると結晶成長が不十分となり、また焼成温度が1150℃を超えると過度の結晶粒成長を引き起こし、緻密な蛍光面を形成することが困難になる。より好ましい焼成温度は900～1100℃の範囲である。また、焼成時間は設定した焼成温度にもよるが、30～360分程度とすることが好ましい。

【0039】そして、得られた焼成物を十分にイオン交換水などで水洗し、これを乾燥（例えば120℃で20hr）し、さらに任意に粗大粒子を除去するために篩別することによって、本発明の表示装置用蛍光体1の基となる硫化亜鉛蛍光体、すなわち付活剤を均一に含有させたZnS:Ag, M, Al蛍光体やZnS:Cu, Au, Al蛍光体などが得られる。なお、酸硫化イットリウム蛍光体や酸化イットリウム蛍光体も同様に、まず付活剤を均一に含有させたY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu蛍光体やY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu蛍光体を作製する。

【0040】次に、上述したような付活剤の添加工程によって、蛍光体母体中に付活剤を均一に含有させた蛍光体粒子（ZnS蛍光体粒子）2の少なくとも表面部2aに対して、Li、Na、K、Rb、Ti、Fe、Ni、Co、In、Sn、Sbなどの導電性を向上させるための金属元素3をドーブする。導電性を向上させるための金属元素3のドーブ工程は、例えば以下のようにして実施される。

【0041】すなわち、母体中に付活剤を均一に含有させたZnS蛍光体を、イオン交換水中に分散させてスラリー状とし、これに任意の量の導電性を向上させるための金属元素3の原料を添加し、常法の攪拌機で混合する。導電性を向上させるための金属元素3の原料としては、例えば当該金属元素を含む硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物などを用いることが好ましいが、これら以外の化合物や金属粉末であってもよい。

【0042】混合時間は導電性を向上させるための金属元素3の原料が十分に分散し、蛍光体粒子2aの表面に良好に付着すればよく、例えば10～30分程度行えばよい。このように、蛍光体粒子2aと導電性を向上させるための金属元素3の原料とを湿式混合した後、スラリーをバットなどの乾燥容器に移し、常法の乾燥機で例えば130℃で20hr程度乾燥する。

【0043】そして、上記した導電性を向上させるための金属元素3の原料を表面に付着させた蛍光体2を、例えば硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気などの硫化性雰囲気、あるいは還元性雰囲気（例えば3～5%水素-残部窒素の雰囲気）中で焼成することによって、導電性を向上させるための金属元素3を蛍光体粒子2の表面部2aにドーブさせる。この際の焼成条件を適宜に選択することによって、導電性を向上させるための金属元素3を蛍光

体粒子2の表面部2aに主として分布させる、言い換えると導電性を向上させるための金属元素3を蛍光体粒子2の表面部2aに偏析させることができる。

【0044】具体的には、焼成温度は300～900℃の範囲とすることが好ましい。焼成温度が300℃未満であると、蛍光体母体の結晶中に占める不純物元素（導電性を向上させるための金属元素3）の割合を、蛍光体の輝度劣化を抑制し得るほどに高めることができない。一方、焼成温度が900℃を超えると、蛍光体母体の結晶中への過度の不純物拡散が起こって、蛍光体粒子2の内部2aの不純物濃度（導電性を向上させるための金属元素3の濃度）が高くなりすぎる。これでは導電性を向上させるための金属元素3を蛍光体粒子2の表面部2aに偏析させることができない。また、焼成時間は設定した焼成温度にもよるが、15～180分とすることが好ましく、さらに好ましくは30～120分の範囲である。

【0045】そして、得られた焼成物を十分にイオン交換水などで水洗し、これを乾燥（例えば120℃で20hr）し、さらに任意に粗大粒子を除去するために篩別することによって、目的とする本発明の表示装置用蛍光体1、すなわち主として表面部2aに導電性を向上させるための金属元素3を分布させた蛍光体粒子2を得ることができる。

【0046】なお、本発明の表示装置用蛍光体1は、導電性を向上させるための金属元素3を主として蛍光体粒子2の表面部2aに分布させることが可能な製造方法であれば種々の方法を適用して作製することができ、上記した製造方法および条件に何等限定されるものではない。

【0047】本発明の表示装置用蛍光体は、蛍光体の励起源として加速電圧が3kV～15kVの範囲の中電圧の電子線を用いる表示装置、例えば電界放出型表示装置（FED）に好適に用いられるものである。本発明の表示装置用蛍光体をFEDなどに使用した場合、電子線の加速電圧が低いことに起因する電子のチャージを抑制できることから、蛍光体の経時的な発光特性（輝度特性など）の劣化を抑制することが可能となる。

【0048】本発明の電界放出型表示装置は、電子放出素子を有する背面基板（リアプレート）と、電子放出素子と対向配置されると共に、電子放出素子から放出された電子ビームによりカラー発光する蛍光体層を有する前面基板（フェイスプレート）と、これら背面基板と前面基板との間隙を気密封止する手段とを具備するものである。蛍光体層が本発明の表示装置用蛍光体を含むものである。

【0049】図2は本発明の電界放出型表示装置（FED）の一実施形態の概略構成を示す断面図である。図2を参照して、電界放出型表示装置の具体的な構成について説明する。

【0050】図2において、10はフェイスプレートで



あり、ガラス基板11などの透明基板上に形成された蛍光体層12を有している。この蛍光体層12は画素に対応させて形成した青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体および赤色発光蛍光体を含む層を有し、これらの間を黒色導電材13で分離した構造となっている。

【0051】蛍光体層12を構成する各色の蛍光体のうち、少なくとも1種類は本発明の表示装置用蛍光体からなるものである。特に、青色および緑色発光蛍光体には、本発明の表示装置用蛍光体を適用することが好ましい。赤色発光蛍光体は本発明の表示装置用蛍光体であってもよいし、また通常の蛍光体（導電性を向上させるための金属元素をドーピングしていない蛍光体）を用いてもよい。

【0052】上述した青、緑および赤の各色に発光する蛍光体層12およびそれらの間を分離する黒色導電材13は、それぞれ水平方向に順次繰り返して形成されている。これら蛍光体層12および黒色導電材13が存在する部分が画像表示領域となる。この蛍光体層の配置構造には種々の構造が適用可能である。蛍光体層12上にはメタルバック層14が形成されている。

【0053】メタルバック層14は、Al膜などの導電性薄膜からなる。メタルバック層14は蛍光体層12で発生した光のうち、電子源となるリアプレート20方向に進む光を反射して輝度を向上させるものである。さらに、メタルバック層14はフェイスプレート10の画像表示領域に導電性を与えて電荷が蓄積されるのを防ぎ、またリアプレート20の電子源に対してアノード電極の役割を果たすものである。

【0054】また、メタルバック層14は、フェイスプレート10や真空容器（外囲器）内に残留したガスが電子線で電離して生成するイオンにより蛍光体層12が損傷することを防ぐと共に、使用時に蛍光体層12より発生したガスを真空容器（外囲器）内に放出されることを防ぎ、真空度の低下を防止するなどの効果を有している。メタルバック層14上には、Baなどからなる蒸発形ゲッタ材より形成されたゲッタ膜15が形成されている。このゲッタ膜15によって、使用時に発生したガスを効率的に吸着することができる。

【0055】リアプレート20は、ガラス基板やセラミックス基板などの絶縁基板、あるいはSi基板などからなる基板21上に形成された多数の電子放出素子22を有している。これら電子放出素子22は、例えば電界放出型冷陰極を備えるものである。リアプレート20の電子放出素子22の形成面には、図示を省略した配線が施されている。すなわち、多数の電子放出素子22は各画素の蛍光体に応じてマトリックス状に形成されており、このマトリックス状の電子放出素子22を一行ずつ駆動する、互いに交差する配線（X-Y配線）が形成されている。

【0056】支持枠30はフェイスプレート10とリア

プレート20との間の空間を気密封止するものである。支持枠30はフェイスプレート10およびリアプレート20に対して、フリットガラス、あるいはInやその合金などからなる接合材31を介して接合されており、これらによって外囲器としての真空容器が構成されている。なお、支持枠30には図示を省略した信号入力端子および行選択用端子が設けられている。これらの端子はリアプレート20の交差配線（X-Y配線）に対応するものである。

10 【0057】なお、平板型の電界放出型表示装置が大型の場合など、本装置が薄い平板状であるためにたわみなどが生じないように、また大気圧に対して強度を付与するために、補強板（大気圧支持部材、スペーサ）50を、適宜意図する強度に合せて配置することも可能である。

【0058】このようなFEDによれば、表示特性（明るさや初期輝度など）を維持した上で、本発明の表示装置用蛍光体の特性に基づいて、信頼性や寿命特性を向上させることができる。すなわち、CRTと同等の性能、すなわち明るさ、コントラスト、色再現性などの基本的な表示性能に加えて、視野角が広い、応答速度が速い、消費電力が小さいなどの特性を有すると共に、信頼性や寿命特性に優れるFEDを提供することが可能となる。

20 【0059】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0060】比較例1

まず、硫化亜鉛（ZnS）1000gに、硝酸銀（AgNO<sub>3</sub>）0.95gと硝酸アルミニウム（Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O）13.5gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は970℃×90分とした。

30 【0061】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、青色発光のZnS：Ag，Al蛍光体を得た。得られたZnS：Ag，Al蛍光体の各付活剤の含有量は、ZnS母体1gに対してAgが $6 \times 10^{-4}$ g、Alが $9 \times 10^{-4}$ gであった。このような青色発光のZnS：Ag，Al蛍光体を後述する特性評価に供した。

40 【0062】実施例1

比較例1と同様にして作製したZnS：Ag，Al蛍光体1000gに、硝酸リチウム（LiNO<sub>3</sub>）1.4gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硝酸リチウムを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は500℃×60分とした。

50 【0063】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光

のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、LiをZnS母体1gに対して $1.2 \times 10^{-4}$ g含有しており、さらにLiの分布をEPMA

(X線マイクロアナライザー: electron probe microanalyser)により測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなLiドープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

#### 【0064】実施例2

比較例1と同様にして作製したZnS:Ag, Al蛍光体1000gに、硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_3$ ) 4.3gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硝酸ナトリウムを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は $500^\circ\text{C} \times 60$ 分とした。

【0065】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、NaをZnS母体1gに対して $1.3 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにNaの分布をXPS(X線光電子分光: X-ray photo-electronic spectroscopy)により測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなNaドープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

#### 【0066】実施例3

比較例1と同様にして作製したZnS:Ag, Al蛍光体1000gに、硝酸カリウム( $\text{KNO}_3$ ) 5.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硝酸カリウムを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は $500^\circ\text{C} \times 60$ 分とした。

【0067】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、KをZnS母体1gに対して $1.6 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにKの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなKドープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

#### 【0068】実施例4

比較例1と同様にして作製したZnS:Ag, Al蛍光体1000gに、硝酸ルビジウム( $\text{RbNO}_3$ ) 7.5gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。この

ようにして硝酸ルビジウムを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は $500^\circ\text{C} \times 60$ 分とした。

【0069】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、RbをZnS母体1gに対して $3.9 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにRbの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなRbドープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

#### 【0070】実施例5

比較例1と同様にして作製したZnS:Ag, Al蛍光体1000gに、硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 7.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硝酸ニッケルを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は $500^\circ\text{C} \times 60$ 分とした。

【0071】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、NiをZnS母体1gに対して $1.1 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにNiの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなNiドープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

#### 【0072】実施例6

比較例1と同様にして作製したZnS:Ag, Al蛍光体1000gに、硝酸コバルト( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 7.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硝酸コバルトを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は $500^\circ\text{C} \times 60$ 分とした。

【0073】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、CoをZnS母体1gに対して $1.1 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにCoの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなCoドープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

## 【0074】実施例7

比較例1と同様にして作製したZnS:Ag, Al蛍光体1000gに、臭化インジウム( $\text{InBr}_3$ ) 7.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして臭化インジウムを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は500℃×60分とした。

【0075】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、InをZnS母体1gに対して $3.0 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにInの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなIndープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

## 【0076】実施例8

比較例1と同様にして作製したZnS:Ag, Al蛍光体1000gに、硫酸スズ( $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 15.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硫酸スズを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は500℃×60分とした。

【0077】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Ag, Al蛍光体は、SnをZnS母体1gに対して $4.5 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにSnの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例1と同等であった。このようなSndープのZnS:Ag, Al蛍光体(青色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

## 【0078】比較例2

硫化亜鉛(ZnS) 1000gに、硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6gと硝酸アルミニウム( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は970℃×90分とした。

【0079】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、緑色発光のZnS:Cu, Al蛍光体を得た。得られた蛍光体の各付活剤の含有量はZnS母体1gに対して、Cuが $1.5 \times 10^{-4}$ g、Alが $9 \times 10^{-4}$ gであった。このような緑色発光のZnS:Cu, Al蛍光体を後述する特性評価に供した。

## 【0080】実施例9

比較例2と同様にして作製したZnS:Cu, Al蛍光体1000gに、塩化チタン( $\text{TiCl}_3$ ) 1.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして塩化チタンを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は500℃×60分とした。

【0081】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光のZnS:Cu, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Cu, Al蛍光体は、TiをZnS母体1gに対して $2.6 \times 10^{-4}$ g含有しており、さらにTiの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例2と同等であった。このようなTidープのZnS:Cu, Al蛍光体(緑色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

## 【0082】実施例10

比較例2と同様にして作製したZnS:Cu, Al蛍光体1000gに、臭化鉄( $\text{FeBr}_3$ ) 2.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして臭化鉄を付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は500℃×60分とした。

【0083】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光のZnS:Cu, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Cu, Al蛍光体は、FeをZnS母体1gに対して $3.1 \times 10^{-3}$ g含有しており、さらにFeの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例2と同等であった。このようなFedープのZnS:Cu, Al蛍光体(緑色発光蛍光体)を後述する特性評価に供した。

## 【0084】実施例11

比較例2と同様にして作製したZnS:Cu, Al蛍光体1000gに、硫酸コバルト( $\text{CoSO}_4$ ) 3.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硫酸コバルトを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は500℃×60分とした。

【0085】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光のZnS:Cu, Al蛍光体を得た。得られたZnS:Cu, Al蛍光体は、CoをZnS母体1gに対して $9.5 \times 10^{-4}$ g含有しており、さらにCoの分布をXPSにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含

有量は比較例2と同等であった。このようなC o ドープのZ n S : C u, A l 蛍光体（緑色発光蛍光体）を後述する特性評価に供した。

#### 【0086】実施例12

比較例2と同様にして作製したZ n S : C u, A l 蛍光体1000gに、硫酸アンチモン（S b<sub>2</sub>（S O<sub>4</sub>）<sub>3</sub>）12.0gを適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。このようにして硫酸アンチモンを付着させた蛍光体粉末に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は500℃×60分とした。

【0087】この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光のZ n S : C u, A l 蛍光体を得た。得られたZ n S : C u, A l 蛍光体は、S bをZ n S母体1gに対して5.1×10<sup>-3</sup>g含有しており、さらにS bの分布をX P Sにより測定、評価したところ、蛍光体粒子の表面部に主として分布していることが確認された。なお、各付活剤の含有量は比較例2と同等であった。このようなS b ドープのZ n S : C u, A l 蛍光体（緑色発光蛍光体）を後述する特性評価に供した。

【0088】上記した比較例1および実施例1～8の各青色発光蛍光体を用いて蛍光体膜をそれぞれ形成し、得られた蛍光体膜の発光輝度とその維持率をそれぞれ調べた。蛍光体膜は、各青色発光蛍光体をポリビニルアルコールを含む水溶液に分散させてスラリーとし、このスラリーを回転塗布機によりガラス基板上に塗布することにより形成した。この回転塗布機の回転数とスラリー粘度を調整することにより蛍光体膜の膜厚を3×10<sup>-3</sup>mg/mm<sup>3</sup>とした。

【0089】発光輝度は、各蛍光体膜を励起電圧10kVで電流密度1μA/mm<sup>2</sup>の電子線で励起した際の輝度を測定し、比較例1の蛍光体膜の輝度を100としたときの相対値として求めた。さらに、各蛍光体を用いて形成した蛍光体膜の輝度維持率を以下のようにして求めた。

【0090】まず、蛍光体膜に電圧10kVで電流密度100μA/mm<sup>2</sup>の電子線を特定時間照射して強制劣化させた。この強制劣化後の蛍光体膜を励起電圧10kVで電流密度1μA/mm<sup>2</sup>の電子線で励起した際の輝度を測定し、電子線を照射していない（劣化させていない）蛍光体膜に同様に電圧10kVで電流密度1μA/mm<sup>2</sup>の電子線を照射したときに得られる輝度と比較して、すなわち〔（強制劣化させた蛍光体膜の輝度）／（劣化させていない蛍光体膜の輝度）〕×100〕に基づいて強制劣化後の蛍光体膜の輝度維持率（％）を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0091】なお、上記した輝度および輝度維持率は、各試料から任意に10サンプル抽出し、それら10サンプルを測定した結果の平均値で表している。

#### 【0092】

#### 【表1】

	初期輝度 (相対値)	強制劣化後の 輝度 (相対値)	輝度維持率 (%)
比較例1	100	76	76.0
実施例1	99	88	88.9
実施例2	98	86	87.8
実施例3	99	86	86.9
実施例4	93	82	88.2
実施例5	94	81	86.2
実施例6	92	80	87.0
実施例7	93	81	87.1
実施例8	94	83	88.3

【0093】次に、上記した比較例2および実施例9～12の各緑色発光蛍光体を用いて、青色発光蛍光体の場合と同様に蛍光体膜をそれぞれ形成し、同様の測定条件により発光輝度とその維持率をそれぞれ調べた。なお、発光輝度は比較例2の蛍光体の輝度を100としたときの相対値として求めた。各蛍光体膜の強制劣化後の輝度維持率は上記した方法に基づいて求めた。これらの結果を表2に示す。各値は実施例1と同様に10サンプルの平均値である。

#### 【0094】

#### 【表2】

	初期輝度 (相対値)	強制劣化後の 輝度 (相対値)	輝度維持率 (%)
比較例2	100	76	76.0
実施例9	98	87	88.8
実施例10	91	81	89.0
実施例11	94	83	88.3
実施例12	92	79	85.9

【0095】表1および表2から明らかなように、本発明の表示装置用蛍光体を適用した青色発光蛍光体（実施例1～8）および緑色発光蛍光体（実施例9～12）は、いずれも輝度維持率が高く、中電圧の電子線照射に起因する輝度劣化が抑制されていることが分かる。

#### 【0096】実施例13

実施例1による青色発光蛍光体、実施例10による緑色発光蛍光体、および赤色発光蛍光体（Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : E u 蛍光体）をそれぞれ用いて、ガラス基板上に蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして得たF E Dを常温、定格動作で1000時間駆動させたところ、この1000時間の駆動後においても良好な表示特性を示していることが確認された。

#### 【0097】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の表示装置用蛍光体によれば、励起用の電子線の加速電圧が低いことなどに起因する特性劣化を抑制することができ、長期間にわたって良好な発光輝度を維持することが可能となる。従って、このような本発明の表示装置用蛍光体を用いることによって、表示特性、信頼性、寿命特性などに優れた電界放出型表示装置を提供することができる。

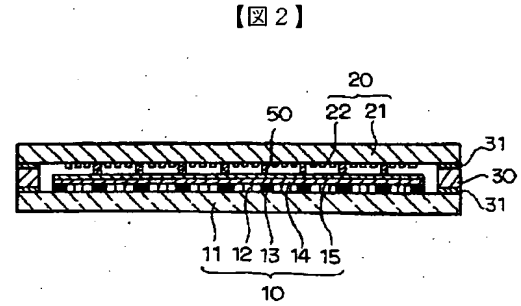
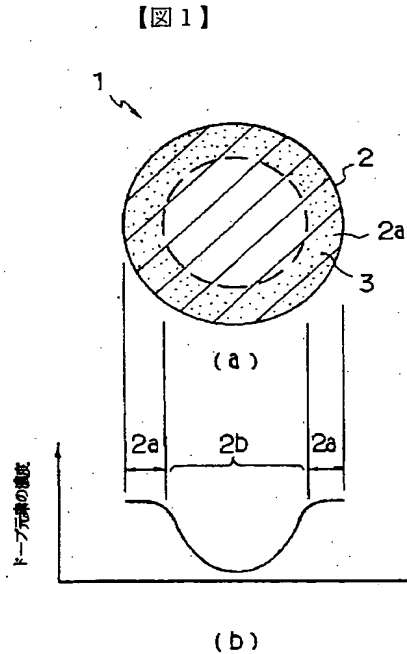
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態による表示装置用蛍光体の構成およびドープ元素の分布状態を示す図である。

【図2】 本発明の電界放出型表示装置の一実施形態の概略構成を示す断面図である。

## 【符号の説明】

1……表示装置用蛍光体、2……蛍光体粒子、2a……表面部、3……導電向上剤としての元素、10……フェイスプレート、11……ガラス基板、12……蛍光体層、20……リアプレート、22……電子放出素子、30……支持枠



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

H 0 1 J 29/20

H 0 1 J 29/20

31/12

31/12

C

(72)発明者 伊藤 武夫

F タ-ム(参考) 4H001 CA04 CC09 CF02 XA08 XA16

埼玉県深谷市幡羅町一丁目9番2号 株式会社東芝深谷工場内

XA30 XA39 YA13 YA29 YA47

YA79

5C036 EF01 EF06 EF09 EG36 EH12